

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010032244 **Image available**

WPI Acc No: 1994-299957/ 199437

XRAM Acc No: C94-136854

Aromatic polycarbonate resin composition for optical disc base material,
etc - obtd by compounding amine salt of sulphonic acid metal sulphonate
and aromatic polycarbonate resin

Patent Assignee: TEIJIN KASEI LTD (TEIQ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6228420	A	19940816	JP 9316319	A	19930203	199437 B
JP 2875130	B2	19990324	JP 9316319	A	19930203	199917

Priority Applications (No Type Date): JP 9316319 A 19930203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6228420	A	5	C08L-069/00	
JP 2875130	B2	5	C08L-069/00	Previous Publ. patent JP 6228420

Abstract (Basic): JP 6228420 A

Compsn. obtained by compounding 0.1-10 pts. wt. of amine salt of sulphonic acid of formula $R_1SO_3H.A$ (1) and 0.001-0.3 pts. wt. of metallic salt of sulphonic acid of formula (2) to 100 pts. wt. of aromatic polycarbonate resin is new. (R_1 : 1-40C alkyl group, alkyl aryl group or alkyl diphenyl ether group; A : 1-30C hydrocarbon group containing tertiary amine) (R_2SO_3) $n.B$ (R_2 :1-40C alkyl group, alkyl aryl group or alkyl diphenyl ether group; B : alkali metal or alkaline earth metal; n : 1 (in case of alkali metal) and 2 (in case of alkaline earth metal)).

USE/ADVANTAGE - The aromatic polycarbonate resin composition is very useful for electric uses, machine uses, car uses, medical uses, and further, base plate material of optical disk, because the resin composition has good antistatic property without damaging essential good transparency, heat resistance, hydrolysis resistance, mechanical strength, etc.

Dwg.0/0

Title Terms: AROMATIC; POLYCARBONATE; RESIN; COMPOSITION; OPTICAL; DISC; BASE; MATERIAL; OBTAIN; COMPOUND; AMINE; SALT; SULPHONIC; ACID; METAL; SULPHONATE; AROMATIC; POLYCARBONATE; RESIN

Derwent Class: A23; A89; E12; E16

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/42

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-228420

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	KKL	9363-4 J		
C 0 8 K 5/42				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-16319	(71) 出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都港区西新橋1丁目6番21号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月3日	(72) 発明者	伊藤 英和 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
		(72) 発明者	岸本 一男 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 透明性、耐加水分解性、耐熱性、機械的強度等を損なうことなく優れた帯電防止性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を提供する。

【構成】 芳香族ポリカーボネート樹脂に、特定のスルホン酸のアミン塩及び金属塩を夫々特定量配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し下記一般式[1]

【化1】



【式中、 R_1 は炭素数1～40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、 A は炭素数1～30の炭化水素基を有する第三級アミンである】で表されるスルホン酸のアミン塩0.1～10重量部及び下記一般式[2]

【化2】



【式中、 R_2 は炭素数1～40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、 B はアルカリ金属又はアルカリ土類金属で、 n はアルカリ金属の場合1、アルカリ土類金属の場合2である】で表されるスルホン酸の金属塩0.001～0.3重量部を配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは透明性、耐熱性、耐加水分解性、機械的強度等に優れた帯電防止性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂は優れた透明性、耐熱性、機械的強度等を有するがゆえに電気、機械、自動車、医療用途等に幅広く使用されている。しかしながら芳香族ポリカーボネート樹脂は表面固有抵抗が高く、接触や摩擦等で誘起された静電気が消失し難く、成形品表面への埃の付着、人体への電撃による不快感、更にはエレクトロニクス製品におけるノイズの発生や誤動作を生じる等の問題がある。また、光ディスクにおいては埃の付着が大きな問題になる。

【0003】 従来、芳香族ポリカーボネート樹脂の帯電を防止する方法としてスルホン酸のアルカリ金属塩を配合する方法、スルホン酸のホスホニウム塩と亜リン酸エステルを配合する方法（特開昭64-14267号公報）、スルホン酸のアミン塩とリン酸エステルを配合する方法（特開平3-64368号公報）等が提案されている。しかしながら、これらの方法で得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は透明性、色調、耐加水分解性等が悪化し、更には成形加工時の耐熱性が低下する等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は透明性、耐加水分解性、耐熱性、機械的強度等を損なうこと

2

なく、優れた帯電防止性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を提供することである。本発明者は、上記目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、特定のスルホン酸のアミン塩とスルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を夫々特定量併用することによって、芳香族ポリカーボネート樹脂にその優れた透明性、耐加水分解性、耐熱性、機械的強度等を損なうことなく優れた帯電防止性を付与し得ることを究明し、本発明を完成した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し下記一般式[1]

【0006】

【化3】



【0007】 【式中、 R_1 は炭素数1～40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、 A は炭素数1～30の炭化水素基を有する第三級アミンである】で表されるスルホン酸のアミン塩0.1～10重量部及び下記一般式[2]

【0008】

【化4】



【0009】 【式中、 R_2 は炭素数1～40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、 B はアルカリ金属又はアルカリ土類金属で、 n はアルカリ金属の場合1、アルカリ土類金属の場合2である】で表されるスルホン酸の金属塩を0.001～0.3重量部配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に係るものである。

【0010】 本発明で対象とする芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆物質、又は二価フェノール、芳香族二価カルボン酸とカーボネート前駆物質の反応によって得られる芳香族ポリカーボネート樹脂や芳香族ポリエステルカーボネート樹脂である。通常、ホスゲンを使用する界面重縮合反応又は炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応によって得られる。

【0011】 ここで使用する二価フェノールとしては2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕を主たる対象とするが、その一部又は全部を他の二価フェノールで置換えてもよい。他の二価フェノールとしては例えば1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられ

3

【0012】ホスゲンを使用する界面重合反応では、通常酸結合剤の水溶液に二価フェノールを溶解し、溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が使用され、溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用される。反応に際し、通常末端停止剤が使用される。末端停止剤としては例えば p -tert-ブチルフェノールのような一価フェノールが好ましく、その使用量は二価フェノールに対し0.01~10モル%、好ましくは0.03~8モル%である。反応温度は0~40℃、好ましくは20~30℃であり、反応時間は10分~10時間程度である。反応の進行に伴い反応系のpHを9以上に保持することが好ましい。また、反応を促進させるために触媒を用いてもよく、触媒としては例えばトリエチルアミン、テトラ n -ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ n -ブチルホスホニウムブロマイド等の三級アミン、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物等があげられる。更に必要に応じて酸化防止剤等を加えることもできる。

【0013】炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下で二価フェノールと炭酸ジエステルとを加熱しながら攪拌して生成するアルコール又はフェノールを留出させることで行われる。反応温度は生成するアルコール又はフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を減圧にして生成するアルコール又はフェノールの留出を容易にさせる。

【0014】炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。重合速度を速めるために重合触媒を使用することができ、重合触媒としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、ホウ素やアルミニウムの水酸化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第4級アンモニウム塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩、亜鉛化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物、有機スズ化合物、鉛化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物等の通常エステル化反応やエステル交換反応に使用される触媒があげられる。触媒は単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。触媒の使用量は原料の二価フェノールに対し0.0001~1重量%、好ましくは0.0005~0.5重量%の範囲で選ばれる。

【0015】芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、特に限定する必要はないが、粘度平均分子量で表して通

4

常10,000以上、好ましくは13,000~200,000である。

【0016】本発明で使用するスルホン酸のアミン塩は前記一般式[1]で表されるものであり、式中 R_1 は炭素数1~40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、例えばオクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、2-エチルヘキシル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ドデシルナフチル基、ドデシルジフェニルエーテル基、2-エチルヘキシルジフェニルエーテル基等があげられる。 R_1 の炭素数が40を越えると帯電防止効果が劣るようになる。 A は炭素数1~30の炭化水素基を有する第三級アミンであり、下記一般式[3]

【0017】

【化5】



20

【0018】[式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は夫々同一又は異なる炭素数1~30の炭化水素基であり、 R_3 及び R_4 は相互に連絡して窒素原子と共に複素環を形成していてもよい]で表されるものであって、 R_3 、 R_4 及び R_5 としては例えばメチル基、プロピル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、オレイル基、ステアリル基等のアルキル基、フェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基等のアルキルフェニル基、ベンジル基等のアラルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等があげられる。また、これら炭化水素基には置換基が導入されていてもよく、例えばヒドロキシアルキル基又はヒドロキシアルキル基にアルキレンオキサイドが付加した基の末端をエーテルやエステルで封鎖した基等があげられる。これら R_3 、 R_4 及び R_5 の炭素数が30を越えると帯電防止効果が劣るようになる。かかるスルホン酸のアミン塩の具体例としてプロピルスルホン酸オクチルジメチルアミン、オクチルスルホン酸ヘキシルジメチルアミン、ドデシルスルホン酸ドデシルジプロピルアミン、オクタデシルスルホン酸オクチルジエチルアミン、ノニルベンゼンスルホン酸ステアリルジ(メトキシエチル)アミン、ドデシルベンゼンスルホン酸ジドデシルメチルアミン、ドデシルナフタレンスルホン酸ベヘニルジプロピルアミン、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ドデシルジプロピルアミン等があげられ、これらは単独で使用しても又は二種以上併用してもよい。

【0019】上記スルホン酸のアミン塩と併用するスルホン酸の金属塩は前記一般式[2]で表されるものであり、式中 R_2 は炭素数1~40のアルキル基、アルキルアリール基又はアルキルジフェニルエーテル基であり、

前記一般式〔1〕のR₁の説明と同様のものがあげられる。BはLi、Na、K、Mg、Ca、Ba等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、特にLi、Na、K、Caが好ましい。かかるスルホン酸の金属塩の具体例としてプロピルスルホン酸ナトリウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸カリウム、オクタデシルスルホン酸カルシウム、プロピルベンゼンスルホン酸リチウム、ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム等があげられ、これらは単独で使用しても又は二種以上併用してもよい。

【0020】上記スルホン酸のアミン塩の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して0.1～10重量部であり、0.5～5重量部が好ましい。0.1重量部未満では充分な帯電防止効果が得られ難く、10重量部を越えると得られる組成物の機械的物性が低下するようになる。また、スルホン酸の金属塩の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して0.001～0.3重量部であり、0.005～0.2重量部が好ましい。0.001重量部未満では充分な加水分解性の改善効果が得られ難く、0.3重量部を越えると得られる組成物の透明性が低下するようになる。

【0021】上記スルホン酸のアミン塩はスルホン酸を第三級アミンで常法により中和することにより得られ、スルホン酸の金属塩はスルホン酸をアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物で常法により中和することにより得られる。両者は別々に作成した後所定量を任意の順序で又は予め混合して芳香族ポリカーボネート樹脂に配合することができる。また、スルホン酸を先ず所定量の第三級アミンで常法により中和した後続けて所定量のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物で常法により中和するか、又は第三級アミンとアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を所定のモル比に混合した後スルホン酸を中和して所定割合のスルホン酸のアミン塩と金属塩の混合物を作成して使用することもできる。

【0022】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成*

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \frac{\text{湿熱処理後の粘度平均分子量}}{\text{湿熱処理前の粘度平均分子量}} \times 100$$

【0028】(d) 表面固有抵抗は射出成形して得た上記平板の表面固有抵抗を東亜電波(株)製SM-8210極超絶縁計により測定した。

【0029】

【実施例1～9及び比較例1～4】ビスフェノールAとホスゲンから製造した粘度平均分子量23000の芳香族ポリカーボネート樹脂100部に表1記載の帯電防止剤を表記載の量(部)添加し、スーパーミキサーにより混合し、30φの押出成形機により260℃で押出して

*物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば各成分をタンブラー、スーパーミキサー、ナウタミキサー等を用いてドライブレンドし、押出機によりペレット化した後所望の成形に供する方法が最も簡便である。また、本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形等任意の成形に供することができる。

【0023】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて他の添加剤例えばエステル系、シリコン系等の離型剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤、アンソラキノン系等の赤外線吸収剤、ハロゲン系、リン系、塩類等の難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ウイスキー類、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ガラスビーズ等の充填剤、染料、顔料等の着色剤等を配合してもよい。またポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリカプロラクトン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂等の樹脂を配合してもよい。

【0024】

【実施例】以下に実施例をあげて更に説明する。なお、実施例中の部は重量部であり、色相、透明性、耐加水分解性及び表面固有抵抗は下記の方法で測定した。

【0025】(a) 色相は50mm×50mm×2mmの平板を射出成形機〔住友重機(株)製ネオマットN150/75〕によりシリンダー温度280℃、成形サイクル35秒で成形し、得られた平板のb値をスガ試験(株)製色差計により測定した。b値が大きい程色が悪いことを示す。

【0026】(b) 透明性は射出成形して得た上記平板の全光線透過率を日本電色(株)製NDE-Σ80により測定した。

(c) 耐加水分解性は射出成形して得た上記平板をタバイエスベック(株)製PR-2GP恒温恒湿機により70℃×90%RHで1000時間湿熱処理した後の分子量保持率(%)で示した。

【0027】

【数1】

ペレットになし、このペレットを120℃で6時間熱風乾燥した後評価用平板を射出成形し、評価した。評価結果を表1に示した。

【0030】なお、表1中の帯電防止剤を表す記号は下記の通りである。

A-1: ドデシルスルホン酸ドデシルジプロピルアミン

A-2: ドデシルベンゼンスルホン酸ジドデシルメチルアミン

A-3: ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ジドデシ

ルメチルアミン

A-4 : ドデシルスルホン酸ジドデシルメチルアミン

B-1 : ドデシルスルホン酸カリウム

B-2 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

B-3 : ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸リチウム *

*B-4 : ドデシルスルホン酸ナトリウム

C-1 : ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホ
ニウム

【0031】

【表1】

	帯電防止剤		色 相 (b値)	全光線 透過率 (%)	耐加水 分解性 (%)	表面固有抵 抗 (Ω)
	種類	量 (部)				
実施例1	A-1	1.0	3.8	90	95	5×10^{13}
	B-1	0.005				
実施例2	A-1	1.0	3.8	90	97	4×10^{13}
	B-1	0.01				
実施例3	A-1	2.0	4.0	90	94	8×10^{12}
	B-1	0.02				
実施例4	A-2	2.0	4.1	90	93	8×10^{12}
	B-2	0.01				
実施例5	A-2	4.0	4.4	89	91	2×10^{12}
	B-2	0.02				
実施例6	A-2	2.0	4.1	90	95	8×10^{12}
	B-2	0.04				
実施例7	A-3	2.0	4.2	90	94	8×10^{12}
	B-3	0.01				
実施例8	A-3	4.0	4.4	89	91	3×10^{12}
	B-3	0.02				
実施例9	A-4	1.0	3.9	90	97	5×10^{13}
	B-4	0.005				
比較例1	—	—	3.6	90	99	10^{15} 以上
比較例2	A-2	4.0	4.6	88	81	2×10^{12}
比較例3	A-2	2.0	—	61	85	6×10^{12}
	B-2	0.5				
比較例4	C-1	4.0	4.8	88	82	7×10^{12}

【0032】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、樹脂本来の優れた透明性、耐熱性、耐加水分解性、機械的強度等を損なうことなく、優れた帯電防止性

を有しているので電気用途、機械用途、自動車用途、医療用途、更には光ディスク用基板材料として極めて有用である。